

PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE COLOR REVERSAL PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Publication number: JP2000330244
Publication date: 2000-11-30
Inventor: HAIJIMA AKIMITSU; INABA TADASHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- International: G03C5/50; G03C5/50; (IPC1-7): G03C5/50
- European:
Application number: JP19990141911 19990521
Priority number(s): JP19990141911 19990521

Report a data error here

Abstract of JP2000330244

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developing method by which a sufficiently high density of a reverse image is attained, stable processing is carried out and problem on health and environmental safety is not caused by using a color developing solution of a specified pH containing a specified compound. **SOLUTION:** A silver halide color reversal photographic sensitive material is subjected to 2nd development with a color developing solution of pH 9.0-11.0 containing a compound of formula I after 1st black-and-white development and washing. The developing solution may further contain a substituted hydroxylamine of formula II. In the formula I, R1-R5 are each H or a substituent, A is a group which is adsorbed on the surface of silver halide, L is a combining group, (m) is an integer of 0-4 and (n) is 0 or 1. In the formula II, L1 is optionally substituted alkylene, A1 is carboxyl, sulfo or the like, R is H or optionally substituted alkyl and L1 and R may form a ring by combination.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-330244
(P2000-330244A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000.11.30)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 3 C 5/50

識別記号

F I
G 0 3 C 5/50

キーワード (参考)
2 H 0 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願平11-141911
(22) 出願日 平成11年5月21日 (1999.5.21)

(71) 出願人 000003201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 配島 章光
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(73) 発明者 稲葉 正
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74) 代理人 100073874
弁理士 萩野 平 (外4名)
Fターム (参考) 2H016 AD03 BA00 BK00 BK03 BK05

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 反転画像の濃度が十分に高く、処理も安定で、しかも健康及び環境安全性においても不安のないハロゲン化銀反転カラー現像方法を提供する。

【解決手段】 第1白黒現像と水洗の後の反転カラー現像に、pH9.0～11.0で、かつ1位フェニル基にハロゲン化銀吸着基を有する1-フェニル-3-ピラゾリドン誘導体を含有するカラー現像液を用いるハロゲン化銀反転カラー感光材料の処理方法。なお、水溶性基を含む置換基が置換した置換ヒドロキシルアミンをさらに含有するカラー現像液を用いると一層効果がある。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-347391

(P2000-347391A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 6
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 1 1
20/02		20/02	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 E 3 3 9
7/028		7/028	5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-287645

(22) 出願日 平成11年10月8日 (1999. 10. 8)

(31) 優先権主張番号 特願平11-85769

(32) 優先日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 田中 庸司

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 千葉 達男

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

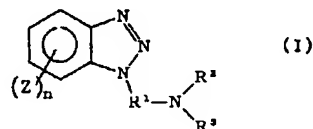
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 膜伸度、膜強度、及び保存安定性が優れる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、プリント配線の高密度化及び作業性が極めて優れたレジストパターンの製造法並びにこのレジストパターンを有するプリント配線板の製造法を提供する。

【解決手段】 (A) 分散度が2.0～3.0のバインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、

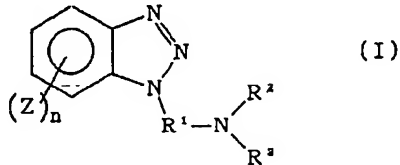
(C) 光重合開始剤及び (D) 下記一般式 (I) で表される化合物を含有してなる感光性樹脂組成物、この組成物を支持体上に積層してなる感光性エレメント、このエレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、光硬化させ、未露光部を現像により除去するレジストパターンの製造法並びにこのレジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきするプリント配線板の製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分散度が2.0～3.0のバインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び(D) 一般式(I)

【化1】



(式中、Zはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～20のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリール基、水酸基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、R¹は炭素数1～10のアルキレン基を示し、R²及びR³は各々独立して炭素数1～12のアルキル基又は炭素原子数1～12のヒドロキシアルキル基を示し、nは0～4の整数である)で表される化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、重量平均分子量が20,000～70,000であるバインダーポリマーである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分が、アクリル酸又はそれに対応するメタクリル酸5～15重量%及び一般式(II)

【化2】



(式中、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、R⁵は炭素数1～12のアルキル基を示す)で表される化合物85～95重量%を共重合成分として得られるバインダーポリマーである請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の配合割合が、(A) 成分及び(B) 成分の総量100重量部に対して、(A) 成分が50～70重量部、

(B) 成分が30～50重量部及び(C) 成分が0.5～1.0重量部である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥、積層してなる感光性エレメント。

【請求項6】 請求項5記載の感光性エレメントを、回

路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【請求項7】 請求項6記載のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板の製造金属の精密加工等の分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。プリント配線板は、感光性フィルムを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。この未露光部の除去を行う現像液は、炭酸ナトリウム溶液を使用するアルカリ現像型が主流になっている。

【0003】近年プリント配線板の高密度化に伴い現像にて感光性樹脂組成物と基板との密着不足による欠陥及び解像不足による欠陥が多く発生している。この欠陥の発生を防ぐためには、感光性樹脂組成物の基板に対する密着性及び解像度を向上させることが必要である。この種の感光性樹脂組成物又は感光性エレメントは、特公平1-5691号公報、特公昭52-94388号公報、特公昭54-25957号公報、特公昭54-34372号公報に記載されている。しかしながら、前記記載組成物は企図された目的には非常に有用であるが、近年のプリント配線板の高密度化に対応出来る密着性、解像度を有していない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2、3及び4記載の発明は、膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性及び保存安定性が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供するものであり、感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。請求項5記載の発明は、膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性、保存安定性及び作業性が極めて優れる感光性エレメントを提供するものである。

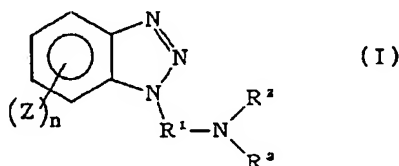
【0005】請求項6記載の発明は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着

性、解像度、着色性、保存安定性及び作業性が極めて優れたレジストパターンの製造法を提供するものである。請求項7記載の発明は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性、保存安定性及び作業性が極めて優れたレジストパターンを有するプリント配線板の製造法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)分散度が2.0～3.0のバインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C)光重合開始剤及び(D)一般式(I)

【化3】



(式中、Zはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～20のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、水酸基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、R¹は炭素数1～10のアルキレン基を示し、R²及びR³は各々独立して炭素数1～12のアルキル基又は炭素原子数1～12のヒドロキシアルキル基を示し、nは0～4の整数である)で表される化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0007】また、本発明は、(A)成分が、重量平均分子量が20,000～70,000であるバインダーポリマーである前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)成分が、アクリル酸又はそれに対応するメタクリル酸5～15重量%及び一般式(II)

【化4】



(式中R⁴は、水素原子又はメチル基を示し、R⁵は炭素数1～12のアルキル基を示す)で表される化合物85～95重量%を共重合成分として得られるバインダーポリマーである前記感光性樹脂組成物に関する。

【0008】また、本発明は、(A)成分、(B)成分

及び(C)成分の配合割合が、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、(A)成分が50～70重量部、(B)成分が30～50重量部及び(C)成分が0.5～10重量部である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥、積層してなる感光性エレメントに関する。

【0009】また、本発明は、前記感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。また、本発明は、前記レジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明の感光性樹脂組成物の成分について詳述する。本発明における(A)バインダーポリマーは、分散度が2.0～3.0である必要があり、2.2～2.8であることが好ましい。この分散度が2.0未満では密着性が低下する傾向があり、3.0を超えると解像度が低下する傾向がある。なお、本発明における分散度とは、重量平均分子量/数平均分子量の値のことであり、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算されたものである。

【0011】また、本発明における(A)バインダーポリマーの重量平均分子量は20,000～70,000であることが好ましく、30,000～60,000であることがより好ましい。この重量平均分子量が20,000未満では、密着性が低下し、膜強度が低下する傾向があり、70,000を超えると現像時間が長くなり、解像度が低下する傾向がある。

【0012】本発明における(A)バインダーポリマーとしては、分散度が2.0～3.0であれば特に制限はなく、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】本発明における(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。

【0014】上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のα-位若しくは芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリル

アミド、アクリロニトリル、ビニル-*n*-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ブロモアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 β -フリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。

【0015】上記アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、前記一般式(II)で表される化合物、これらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換した化合物などが挙げられる。前記一般式(II)中のR⁴は、水素原子又はメチル基であり、前記一般式(II)中のR⁵で示される炭素数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。

【0016】前記一般式(II)で表される単量体としては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸ペンチルエステル、アクリル酸ヘキシルエステル、アクリル酸ヘプチルエステル、アクリル酸オクチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、アクリル酸ノニルエステル、アクリル酸デシルエステル、アクリル酸ウンデシルエステル、アクリル酸ドデシルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ペンチルエステル、メタクリル酸ヘキシルエステル、メタクリル酸ヘプチルエステル、メタクリル酸オクチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸ノニルエステル、メタクリル酸デシルエステル、メタクリル酸ウンデシルエステル、メタクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0017】また、本発明における(A)バインダーポリマーは、アルカリ現像性が見地から、カルボキシル基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。また、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、可とう性が見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含有させることが好ましい。これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0018】また、本発明における(A)バインダーポリマーは、密着性、解像度、膜強度、アルカリ現像性等の見地から、アクリル酸又はメタクリル酸の共重合量5~15重量%、前記一般式(II)で表される化合物85~95重量%を共重合してなることが好ましい。上記アクリル酸又はメタクリル酸の共重合量は、5~15重量%であることが好ましく、7~13重量%であることがより好ましい。この共重合量が5重量%未満では現像時間が長くなる傾向があり、15重量%を超えると密着性が低下する傾向がある。

【0019】本発明における(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコール、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2, 2-ビス(4-(アクリロキシボリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシボリエトキシ)フェニル)プロパン、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、ノニルフェニルジオキシシレンアクリレート、ノニルフェニルジオキシシレンメタクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0020】上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジアクリレート、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパングリコ

クリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントキシトリメタクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントラアクリレート、テトラメチロールメタントラメタクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

【0021】上記 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。上記2、2-ビス(4-(アクリロキシボリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2，2-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2，2-ビス(4-(アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2，2-ビス(4-(アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2，2-ビス(4-(アクリロキシデカエトキシ)フェニル)等が挙げられる。上記2，2-ビス(4-(メタクリロキシボリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2，2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2，2-ビス(4-(メタクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2，2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2，2-ビス(4-(メタクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられ、2，2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能である。

【0022】上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリメタクリレート、2，2-ビス(4-アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル、2，2-ビス(4-メタクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有するアクリルモノマー又はそれに対応するメタクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、2，4-トルエンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、トリス(メタクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンジイソシアネート、EO変性ウレタンジメタクリレート、EO、PO変性ウレタンジメタクリレート等が挙げられる。なお、E

Oはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する。

【0023】上記アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。上記メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0024】本発明における(C)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N'-テトラメチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N，N'-テトラエチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2，4，5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1，7-ビス(9，9'-アクリジン)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、クマリン系化合物、ジエチルチオキサントン、ジメチルアミノ安息香酸エチルなどが挙げられる。

【0025】また、密着性及び感度の見地からは、2，4，5-トリアリールイミダゾール二量体が好ましく、例えば、2，2'-ビス(o-クロロフェニル)-4，5，4'，5'-テトラフェニル-1，2'-イミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4，5-ジフェニルイミダゾール二量体、2，2'-ビス(o-クロロフェニル)-4，4'，5，5'-テトラ(p-クロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4，5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2，2'-ビス(o-クロロフェニル)-4，4'，5，5'-テトラ(p-フルオロフェニル)イミダゾール二量体、2，2'-ビス(o-プロモフェニル)-4，4'，5，5'-テトラ(p-クロロp-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2，2'-ビス(o-クロロフェニル)-4，4'，5，5'-テトラ(o，p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2，2'-ビス(o-クロロフェニル)-

4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジブロモフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロナフチル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(m, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(p-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ヨードフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(m-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(m, p-ジブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0026】本発明における(D)一般式(I)で表される化合物としては、例えば、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール(例えば、千代田化学研究所社製商品名F-804)、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノエチレン-5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-アミノ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-ジメチルアミノ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-イソプロピル)アミノメチレン-5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-4, 5-ジカルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-4, 5, 6-トリカルボキシ-1, 2, 3-

-ベンゾトリアゾール等が挙げられ、これらのうちビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール及びビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾールが好ましい。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0027】本発明における(A)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、50~70重量部とすることが好ましく、55~67重量部であることがより好ましい。この配合量が50重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥する際、塗膜性に劣る傾向があり、70重量部を超えると感光性樹脂組成物の硬化性が不十分となり、現像時間が長くなる傾向がある。

【0028】本発明における(B)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、30~50重量部とすることが好ましく、33~45重量部であることがより好ましい。この配合量が35重量部未満では感光性樹脂組成物の硬化性が不十分となり、現像時間が長くなる傾向があり、50重量部を超えると光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥する際、塗膜性に劣る傾向がある。

【0029】本発明における(C)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.5~10重量部とすることが好ましく、1.0~5.0重量部であることがより好ましい。この配合量が0.5重量部未満では硬化時間が長くなる傾向があり、10重量部を超えると感光性樹脂組成物の底部硬化性が不十分となり、密着性が低下する傾向がある。

【0030】本発明における(D)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.01~5.0重量部とすることが好ましく、0.02~1.0重量部とすることがより好ましく、0.05~0.5重量部とすることが特に好ましい。この配合量が0.01重量部未満では密着性の向上が認められない傾向があり、5.0重量%を超えると感光性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

【0031】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン、フタロシアニングリーン等の染料、トリブロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は2種類

以上を組み合わせ使用される。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N、N-ジメチルホルムアミド等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30～60重量%程度の溶液として塗布することができる。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、金属面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。

【0034】また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～200 μ mであることが好ましく、1～100 μ mであることがより好ましく、1～30 μ mであることが特に好ましい。この厚みが1 μ m未満では工業的に塗工困難な傾向があり、200 μ mを超える場合には本発明の効果が小さく、また感度が不十分となり、レジスト底部の光硬化性が悪化する傾向がある。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルム等が用いられるが、感光性樹脂組成物層からの剥離性の見地から、ポリエチレンフィルムが好ましい。

【0035】上記感光性エレメントは、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥することにより得られる。透明性の見地からは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いることが好ましい。上記塗布は、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート、スレーコート等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70～150℃、5～30分程度で行うことができる。また、感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2重量%以下とすることが好ましい。

【0036】また、これらの重合体フィルムは、後に感光性樹脂組成物層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚みは、1～100 μ mとすることが好ましく、5～20 μ mとすることがより好ましく、7～16 μ mとすることがより好ましい。この厚みが1 μ m未満の場合、機械的強度が低下し、塗工時に重合体フィルムが破れるなどの問題が発生する傾向があり、30 μ mを超えると解像度が低下し、価格が高くなる傾向がある。これらの重合体フィルムの一つは感光性樹脂組成

物層の支持フィルムとして、他の一つは感光性樹脂組成物の保護フィルムとして感光性樹脂組成物層の両面に積層してもよい。保護フィルムとしては、感光性樹脂組成物層及び支持体の接着力よりも、感光性樹脂組成物層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましい。

【0037】このようにして得られる感光性樹脂組成物層と重合体フィルムとの2層からなる本発明の感光性エレメントは、そのまま又は感光性樹脂組成物層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとって貯蔵できる。

【0038】上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板上に圧着することにより積層する方法などが挙げられ、密着性及び追従性の見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光性樹脂組成物層の加熱温度は70～130℃とすることが好ましく、圧着圧力は、0.1～1.0MPa (1～10kgf/cm²) とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を前記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

【0039】このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま、活性光線を照射してもよく、また、不透明の場合には、当然除去する必要がある。活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

【0040】次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、ウェット現像、ドライ現像等で未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。ウェット現像の場合には、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッシング等の公知の方法により現像する。現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。

【0041】上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アル

カリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。

【0042】また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。上記水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と一種以上の有機溶剤とからなる。ここでアルカリ物質としては、前記物質以外に、例えば、ホウ砂やメタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-アプロパノジオール、1,3-ジアミノアプロパノール-2、モルホリン等が挙げられる。現像液のpHは、レジストの現像が十分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8～12とすることが好ましく、pH9～10とすることがより好ましい。

【0043】上記有機溶剤としては、例えば、三アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。有機溶剤の濃度は、通常、2～90重量%とすることが好ましく、その温度は、現像性にあわせて調整することができる。

【0044】また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。単独で用いる有機溶剤系現像液としては、例えば、1,1,1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、引火防止のため、1～20重量%の範囲で水を添加することが好ましい。また、必要に応じて2種以上の現像方法を併用してもよい。現像の方式には、ディップ方式、バトル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0045】現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.2～10mJ/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

【0046】現像後に行われる金属面のエッチングには塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

【0047】本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどがある。次いで、レジストパターンは、通常、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、浸漬方式及びスプレー方式を単独で使用してもよいし、併用してもよい。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよい。

【0048】

【実施例】本発明を実施例により説明する。

実施例1～11、比較例1～3

◎ バインダーポリマー (a) の合成

メチルセロソルブ/トルエン=3/2 (重量比) 溶液 (以下溶液Aとする) 104.4gを300mlのフラスコに入れ、85℃に加熱する。85℃で30分保温後、メタクリル酸10.0g、メタクリル酸メチル60.0g、アクリル酸エチル30.0g、アゾビスイソブチロニトリル1.3gを溶液A11.4gに溶解した溶液Bを4時間でフラスコ内に滴下反応させる。その後2時間保温し、アゾビスイソブチロニトリル0.15gを溶液A34.2gに溶かした溶液Cに加え、更に5時間保温したのち冷却しバインダーポリマー (a) を得た。得られたバインダーポリマー (a) のメタクリル酸共重合量は10重量%、重量平均分子量は50000、分散度は2.4であった。

【0049】◎ バインダーポリマー (b) の合成

4時間滴下反応させる溶液Bの組成をメタクリル酸4.0g、メタクリル酸メチル64.0g、アクリル酸エチル32.0g、アゾビスイソブチロニトリル1.3gを溶液A11.4gに溶解とする以外◎と同様の方法、条件にてバインダーポリマー (b) を得た。得られたバインダーポリマー (b) のメタクリル酸含量は4重量%、重量平均分子量は51000、分散度は2.3であった。

【0050】◎ バインダーポリマー (c) の合成

4時間添加反応させる溶液Bの組成をメタクリル酸18g、メタクリル酸メチル52.3g、アクリル酸エチル29.7g、アゾビスイソブチロニトリル1.3gを溶液A11.4gに溶解とする以外^①と同様の方法、条件にてバインダーポリマー(c)を得た。得られたバインダーポリマー(c)のメタクリル酸含量は18重量%、重量平均分子量は49000、分散度は2.4であった。

【0051】^②バインダーポリマー(d)の合成
溶液B中のアゾビスイソブチロニトリル含量を0.5g、溶液C中のアゾビスイソブチロニトリル含量を0.05gとする以外^①と同様の方法、条件にてバインダーポリマー(d)を得た。得られたバインダーポリマー(d)のメタクリル酸含量は10重量%、重量平均分子量は82000、分散度は2.5であった。

【0052】^②バインダーポリマー(e)の合成
溶液B中のアゾビスイソブチロニトリル含量を6.0g、溶液C中のアゾビスイソブチロニトリル含量を0.6gとする以外^①と同様の方法、条件にてバインダーポリマー(e)を得た。得られたバインダーポリマー(e)のメタクリル酸含量は10重量%、重量平均分子量は15000、分散度は2.3であった。

【0053】^②バインダーポリマー(f)の合成
合成温度を70℃とし溶液B中のアゾビスイソブチロニトリル含量を1.0g、溶液C中のアゾビスイソブチロニトリル含量を0.1gとある以外^①と同様の方法条件

にてバインダーポリマー(f)を得た。得られたバインダーポリマー(f)のメタクリル酸含量は10重量%、重量平均分子量は51000、分散度は1.7であった。

【0054】^②バインダーポリマー(g)の合成
合成温度を95℃とし溶液B中のアゾビスイソブチロニトリル含量を1.6g、溶液C中のアゾビスイソブチロニトリル含量を0.20とする以外^①と同様の方法、条件にてバインダーポリマー(g)を得た。得られたバインダーポリマー(g)のメタクリル酸含量は10重量%、重量平均分子量は50000、分散度は3.3であった。

【0055】^②感光性エレメント作成方法及び特性評価
表1及び表2に示す組成の感光性樹脂組成物溶液を厚み16μmを有するポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製ルシラーR)に乾燥後膜厚が30μmとなるように塗工、乾燥し、厚み25μmのポリエチレンフィルムで被覆して感光性エレメントを得た。得られた感光性エレメントからポリエチレンフィルムを剥離しながらその感光層面をスコッチブライトRバフロール(住友スリーエム(株)製)により研磨、乾燥し洗浄した銅張積層板の銅面上に日立高温ラミネーターを用い連続的に積層して試験片を得た。積層条件を表3に示す。

【0056】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A)成分	(a)分散度2.4、重量平均分子量50000	60	80	40	60	60	60	60
	(b)分散度2.3、重量平均分子量51000	—	—	—	—	—	—	—
	(c)分散度2.4、重量平均分子量49000	—	—	—	—	—	—	—
	(d)分散度2.5、重量平均分子量82000	—	—	—	—	—	—	—
	(e)分散度2.3、重量平均分子量15000	—	—	—	—	—	—	—
	(f)分散度1.7、重量平均分子量51000	—	—	—	—	—	—	—
	(g)分散度3.3、重量平均分子量50000	—	—	—	—	—	—	—
(B)成分	ポリプロピレングリコールジアクリレート (プロピレングリコール量約10重量% (新中村化学工業(株)製))	40	20	60	40	40	40	40
(C)成分	ジエチルチオキサンテン	1	1	1	0.1	2	1	1
	ジメチルアミノ安息香酸エチル	4	4	4	0.3	9	4	4
	N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニル	0.2	0.2	0.2	—	0.5	0.2	0.2
(D)成分	ビス(N,N'-2-エチルヘキシル)アミノメチレン- -b-カルボキシル-1,2,3-ベンゾトリアゾール (千代田ケミカル(株)製)	3	3	3	3	3	0.005	6
染料	マラカイトグリーン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
その他	トリプロモメチルフェニルメタノール	1	1	1	1	1	1	1
添加剤	ロイコクリスタルバイオレット	1	1	1	1	1	1	1
溶剤	メチルエチルケトン	3	3	3	3	3	3	3

【0057】

【表2】

表 2

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成 分	(a)分散度 2.4、重量平均分子量 50000	—	—	—	—	—	—	60
	(b)分散度 2.3、重量平均分子量 51000	60	—	—	—	—	—	—
	(c)分散度 2.4、重量平均分子量 49000	—	60	—	—	—	—	—
	(d)分散度 2.5、重量平均分子量 82000	—	—	60	—	—	—	—
	(e)分散度 2.3、重量平均分子量 15000	—	—	—	60	—	—	—
	(f)分散度 1.7、重量平均分子量 51000	—	—	—	—	60	—	—
	(g)分散度 3.3、重量平均分子量 50000	—	—	—	—	—	60	—
(B)成 分	ポリプロピレングリコールジアクリレート (ポリプロピレングリコールの繰り返し単位は7) (新中村化学工業(株)製)	40	40	40	40	40	40	40
成 分	(C)ジエチルチオキサントン	1	1	1	1	1	1	1
	ジメチルアミノ安息香酸エチル	4	4	4	4	4	4	4
成 分	N,N'-ナトリウム-4,4'-ジアミノソルフェン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(D)ビス(N,N'-2-エチルヘキシル)アミノメチレン -5-カルボキシル-1,2,3-ベンゾトリアゾール (千代田ケミカル(株)製)	3	3	3	3	3	3	—
染料	マラカイトグリーン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
その他	トリプロモメチルフェニルスルホン	1	1	1	1	1	1	1
添加剤	ロイコクリスタルバイオレット	1	1	1	1	1	1	1
溶剤	メチルエチルケトン	3	9	3	3	3	3	3

【0058】

【表3】

表 3

	条 件
基板温度 (°C)	60
積層温度 (°C)	110
積層圧力 (kgf/cm ²)	4
積層速度 (m/分)	2

【0059】試験片に21段ステップタブレット及び密着性、解像度テストパターンを介し、超高压水銀灯により、40mJ/cm²で得られた試験片を露光した。10分放置後ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、30℃1重量%炭酸ソーダ水溶液で最少現像時間×2.0の現像時間で現像し、ステップタブレットの硬化段数及びレジストの密着性、解像度を読みとった。なお、最少現像時間とは未露光部のレジストが最も速く完全に除去できる現像時間のことである。結果を表4及び表5に示す。

【0060】また、3.2mmφのスルーホールを有する銅張積層板に前記同様の方法にて感光性エレメントを積層し、無色透明の175μmPETフィルムを介し、前記同様の方法にて露光、現像した。その後、2.0mmφ銅棒をスルーホール上のフィルム上に押しつけ(変位速度2cm/分)、フィルムが破断する強度(gf/3.2mmφ)及び破断点到達までの膜伸度(mm/3.2mmφ)を測定した。結果を表4及び表5に示す。

【0061】次に、幅500mm、長さ200mの感光性エレメントを直径75mmABSパイプに感光性エレメン

トの端部を描いて巻き取り、それを30℃、90%RHの恒温恒湿槽中で5日間保存した後、ロール端部の滲み出しの有(×)、無(○)を調べた。結果を表4及び表5に示す。

【0062】着色性は、現像後のレジストパターンと銅とのコントラストを目視により判別し、コントラストが良好のものを○、コントラストが低く、所望のパターンが所望の位置に正確に形成されているか否かを確認することが困難であることを意味する。結果を表4及び表5に示す。

【0063】クロスカット性とは、感光性エレメントが積層された回路形成用基板の中央に、カッターガイドを用いて、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引き、1cm²の中に100個の正方形ができるように基盤目状の切り傷をつけ、傷の状態を評価することである。なお、切り傷は、カッターナイフの刃先を感光性エレメントに対して35～45度の範囲の一定の角度に保ち、感光性樹脂組成物層を貫通して回路形成用基板に届くように、切り傷1本について約0.5秒かけて等速に引く。傷の状態の評価は以下の通りである。結果を表4及び表5に示す。

【0064】10点：切り傷の1本ごとが細く、両面が滑らかであり、切り傷の交点と正方形の一目一目にははがれない。

8点：切り傷の交点にわずかなはがれがあり、正方形の一目一目にははがれがなく、欠損部の面積が全正方形面積の5%以内である。

6点：切り傷の両側と交点とにははがれがあり、欠損部の面積が全正方形面積の5～15%である。

4点：切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積が全正方形面積の15～35%である。

2点：切り傷によるはがれの幅が4点よりも広く、欠損部の面積が全正方形面積の35～65%である。

0点：欠損部の面積が全正方形面積の65%以上である。

【0065】

【表4】

表 4

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
膜伸度 (mm/3.2mmφ)	1.4	0.9	0.9	1	1	0.9	1.2
膜強度 (gf/3.2mmφ)	500	380	350	200	400	450	480
クロスカット性	8	6	10	10	6	6	10
最少現像時間 (秒)	18	30	10	17	18	25	15
感度 (n/21)	8	6	7	3	13	8	7.5
密着性 (L/S=0.5μm/400μm)	18	35	20	70	15	25	20
解像度 (L/S=400μm/0.5μm)	20	45	30	70	150	25	70
着色性	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性	○	○	×	○	○	○	○

【0066】

【表5】

表 5

評価項目	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3
膜伸度 (mm/3.2mmφ)	1.4	1.3	1.3	0.9	0.7	0.7	0.7
膜強度 (gf/3.2mmφ)	500	360	600	360	350	350	350
クロスカット性	8	8	6	6	6	6	6
最少現像時間 (秒)	35	10	35	10	25	25	30
感度 (n/21)	7.5	8	8	8	7.5	7.5	7.5
密着性 (L/S=0.5μm/400μm)	40	40	35	40	50	40	36
解像度 (L/S=400μm/0.5μm)	50	50	60	50	50	55	36
着色性	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○

【0067】

【発明の効果】請求項1、2、3及び4記載の感光性樹脂組成物は、膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性及び保存安定性が極めて優れ、感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。請求項5記載の感光性エレメントは、膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性、保存安定性及び作業性が極めて優れる。

【0068】請求項6記載のレジストパターン製造法

は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性、保存安定性及び作業性が極めて優れる。請求項7記載のプリント配線板の製造法は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な膜伸度、膜強度、クロスカット性、現像性、感度、密着性、解像度、着色性、保存安定性及び作業性が極めて優れたレジストパターンを有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 F	7/032	G 0 3 F	7/032
H 0 5 K	3/06	H 0 5 K	3/06
	3/18		3/18

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA13 AA14
 AB11 AC01 AD01 BC14 BC31
 BC43 BC51 BC74 CA27 CA28
 CB55 CB56 FA03 FA17 FA40
 FA43

4J011 QA03 QA13 QA15 QA22 QA23
 QA24 QB16 QB20 QB24 RA03
 RA17 SA05 SA21 SA41 SA63
 SA78 TA04 TA10 UA01 UA06
 VA01 WA01

4J100 AJ02P AL02P AL03P AL04P
 AL05P AL08P AL62P AL63P
 AL66P AL67P BA02P BA03P
 BA08P BA15P BB01P BC43P
 BC45P CA01 JA38

5E339 CC01 CC10 CD01 CE12 CE16
 CF16 CF17 DD02

5E343 AA02 AA11 BB21 CC43 CC62
 DD33 DD43 ER16 ER18 GG20